

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
 - TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
 - FADED TEXT
 - ILLEGIBLE TEXT
 - SKEWED/SLANTED IMAGES
 - COLORED PHOTOS
 - BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
-
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) JAPANESE PATENT OFFICE (JP)
(12) LAID-OPEN PATENT PUBLICATION (A)

(11) Publication Number: No. S62-268900

(43) Publication Date: November 21, 1987

(51) Int. Cl.⁴ D 21 H 5/20 D 06 M 14/10

Request for Exam: No Number of Invention 1 (Total 10 pages)

(54) Title of Invention:

Polyolefin wet-type nonwoven fabric

(21) Patent Application: No. S 61-115488

(22) Application Date: May 19, 1986

(72) Inventors: Mutsuo Shoji
Takahiro Yokoyama

(71) Applicant: Japan Vilene Co., Ltd.

Claim:

(1) In a wet-type nonwoven fabric containing at least 50 wt.% of polyolefin synthetic pulp, said polyolefin synthetic pulp is treated with 2 to 30 wt.% (relative to pulp) of hydrophilic treating agent containing at least one kind of poly-functional monomer having two or more functional groups, and the basis weight of said nonwoven fabric is 50 to 400 g/m², apparent density is 0.05 to 0.3 g/cm³.

(2) Polyolefin wet-type nonwoven fabric in Claim 1, wherein said poly-functional cross-linked monomer contains polyalkylene oxide segment, and its average segment number is 2 to 30.

(3) Polyolefin wet-type nonwoven fabric in Claim 2, which is diacrylate and/or dimethacrylate of polyfunctional cross-linked monomer having average number of alkylene oxide segment of 4 to 15.

(4) Polyolefin wet-type nonwoven fabric in Claim 1, wherein the hydrophilic monomer is a mixture of 50 to 90 wt.% of polyfunctional monomer containing polyalkylene oxide segment and 50 to 10 wt.% of vinyl monomer having carboxylic groups.

(5) Polyolefin wet-type nonwoven fabric in Claim 1, wherein the water retaining ratio under 10G of wet-type nonwoven fabric is 300 wt.% or more.

(6) Polyolefin wet-type nonwoven fabric in Claim 1, wherein the water absorption rate of wet-type nonwoven fabric is 15 cm/10 min or more.

(7) Polyolefin wet-type nonwoven fabric in Claim 1, wherein the tensile strength of wet-type nonwoven fabric is 1 g/cm or more per unit basis weight (g/m^2).

(8) Polyolefin wet-type nonwoven fabric in Claim 1, which is used as a separator for sealed-type acid batteries.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-268900

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)11月21日

D 21 H 5/20
D 06 M 14/10

B-7633-4L
6768-4L

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 ポリオレフィン系湿式不織布

⑯ 特 願 昭61-115488

⑰ 出 願 昭61(1986)5月19日

⑱ 発 明 者 東 海 林 陸 夫 守山市水保町1144番地14
⑲ 発 明 者 横 山 隆 博 滋賀県栗太郡栗東町小野224番地47
⑳ 出 願 人 日本バイリーン株式会社 東京都千代田区外神田2丁目16番2号
社

明 細 書

1. 発明の名称

ポリオレフィン系湿式不織布

2. 特許請求の範囲

- (1) ポリオレフィン系合成バルブを少なくとも50重量%含む湿式不織布において、該ポリオレフィン系合成バルブが2以上の官能基を有する多官能単量体を少なくとも1種類含む親水性の処理剤を該バルブ重量に対して2乃至30重量%付着重合せしめられたものであり、該不織布の目付が50乃至400g/m²で、見掛け密度が0.05乃至0.3g/cm³であることを特徴とするポリオレフィン系湿式不織布。
- (2) 多官能架橋型単量体が、ポリアルキレンオキシドセグメントを含み、その平均セグメント数が2乃至30である特許請求の範囲第1項記載のポリオレフィン系湿式不織布。
- (3) 多官能架橋型単量体の、平均アルキレンオキシドセグメント数が4乃至15でのジアクリレート、及び/又は、ジメタクリレートである特許請求の範囲第2項記載のポリオレフィン系湿式不織布。

(4) 親水性の単量体が、ポリアルキレンオキシドセグメントを含む多官能単量体50乃至90重量%と、カルボキシ基を有するビニル系単量体50乃至10重量%の混合体である特許請求の範囲第1項記載のポリオレフィン系湿式不織布。

(5) 湿式不織布の重力10G下の水保液率が、300重量%以上である特許請求の範囲第1項記載のポリオレフィン系湿式不織布。

(6) 湿式不織布の吸水速度が15cm/10min以上である特許請求の範囲第1項記載のポリオレフィン系湿式不織布。

(7) 湿式不織布の引張強度が単位目付(g/m²)当たり1g/cm巾以上である特許請求の範囲第1項記載のポリオレフィン系湿式不織布。

(8) 密閉型酸電池用セパレーターとして使用される特許請求の範囲第1項記載のポリオレフィン系湿式不織布。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、ポリオレフィン系湿式不織布に関し、

更に詳しくは、親水性及び保液性に優れ、且つ、引張り強度等の機械的性質にも優れた、密閉型電池の保液性セパレーター等の電気材料や、吸液性の衛生材料、あるいはワイピングクロス等の親水性や吸液、保液性を必要とする分野に広汎に利用される耐水性及び耐薬品性を備えたポリオレフィン系湿式不織布に関する。

〔従来の技術〕

ポリオレフィン系合成バルブ（以下、単に「合成バルブ」と言う）は、良好なフィブリル構造を有し、且つ、加熱融着等の補助的結合手段を採用することで、良好な合成紙が得られるため、近年その利用が増加している。

これらの、合成バルブは、本質的に疎水性であるため抄紙工程における水中分散性や、製紙後の湿潤性を改良する方法が多く認められ、例えば特開昭 58-109685号や、特開昭 59-59910号等には、親水性材料であるポリビニルアルコールを利用して、水分散性を向上せしめたり、保水性を高めたりする方法が開示され、特開昭 49-118916号や特

考えられる。

しかし、これらのものは、抄紙後に加熱融着等の圧密化を行わなければ紙としての実用強度が得られるものではなく、圧密化を行なうことで親水性は残存したとしても保液性が奪われ、保液性を必要とする用途には利用できないものであった。

又、前記の特開昭 59-59910号には、低密度の綿毛状体が開示されているが、このものは十分な保液性を有するものの、それ自体には保形性等の機械的特性が全く無いものであり、電池用セパレーターやワイピングクロス等の強度を必要とする用途には適用できないものであった。

前記特開昭 60-246869号のグラフト共重合による繊維の親水化処理は、幹ポリマーとしての繊維にラジカルの生成が容易と考えられるアクリル、ポリアミド、ポリビニルアルコール、あるいはポリエステルなどの繊維には適用が可能であっても、本発明のようなポリオレフィン系繊維にラジカルを生成せしめることは実質的に不可能か、又は、極めて困難であり、現実性が低いものと考えられ

開昭 58-203118号等には、親水性ポリマーを利用して、水分散性や機械的特性を向上せしめる方法が開示されている。

又、合成バルブではないが、ポリオレフィン系繊維を単に親水性にするものとして、例えば特開昭 60-194113号はポリオレフィン系樹脂と親水性の樹脂とを溶融ブレンドする方法が示され、その他には、ポリオレフィンではない一般的な繊維や布帛を親水化するものとして、特開昭 60-246869号や特開昭 58-81679号などには、グラフト共重合を利用した繊維の親水化処理方法が開示されている。

それ以外のものとして、例えば電池用セパレーターには、毛細管現象を利用した平均繊維径が 5 μ 以下の極細ガラス繊維からなる親水性のマット等が知られている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

前記の特開昭 58-203118号の合成バルブを親水化処理したものは、水分散性に優れ、通常の製紙方法により品質の良い紙が得られる有用なものとする。

また、電池用セパレーター等に利用される極細ガラス繊維からなるマットは、吸水速度が遅く、且つ、機械的性質にも劣るために、汎用性が無いと共に、セパレーター用基材としても満足のできるものではなかった。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、ポリオレフィン系合成バルブを少なくとも50重量%含む湿式不織布において、該ポリオレフィン系合成バルブが2以上の官能基を有する多官能単量体を少なくとも1種類含む親水性の処理剤を該バルブ重量に対して2乃至30重量%付着重合せしめられたものであり、該不織布の目付が50乃至400g/m²で、見掛け密度が0.05乃至0.3g/cm³であることを特徴とするポリオレフィン系湿式不織布に関する。

〔作用〕

本発明は、ポリオレフィン系合成バルブを主体とする湿式不織布であって、従来の湿式不織布では得られなかった低密度でありながら、十分な機

機械的特性を有し、更に、親水性及び保液性に優れ、しかも従来よりも格段に優れた耐水、耐薬品性の湿式不織布を得ることを目的とする。

このために、本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、合成バルブに、2以上の官能基を有する多官能単量体を少なくとも1種含む親水性処理剤を付着重合せしめ、該バルブを抄紙した場合に、従来のように圧密化を行なわなくても、十分な機械的強度と優れた親水、保液作用が得られ、しかも、このものは耐水、耐薬品性をも併せもつことを見出し、本発明を完成したものである。

本発明に利用する合成バルブは、通常利用されているものでよく、特別なものを全く必要としないが、保液性を向上させるためにはフィブリル化度の大きいものを利用することが望ましい。

これらのポリオレフィン系合成バルブは、繊細なフィブリル構造を有するため、単なる繊維状物とは異なり、親水化処理により保液性を一層向上せしめる作用を有するとともに、耐薬品性や耐電気的特性に優れるもので、本発明の湿式不織布の

有する単量体を利用することが有利であり、特に、アルキレンオキシドセグメントを有し、その平均セグメント数が2乃至30、最適には4乃至15のものを含む単量体は、親水、保液性及び機械的性質と、耐薬品性とのバランスにも優れ、最良のものと言うことができる。この理由は、前記平均セグメント数が2未満の場合は、水に対する溶解性に劣り単量体を合成バルブに付着重合せしめる時の作業性が悪く、また重合後においては架橋密度が過大になり、この結果、親水保液作用及び抄紙時のバルブ間結合に障害となり、又、これとは逆に、セグメントが30を超えるような場合には、架橋密度が低いために、合成バルブから親水化処理剤が離脱したり、水や薬品により侵されるので耐薬品性に劣るものとなる。

親水化処理剤は、上記の多官能単量体100%、又はその他の親水性単量体と混合されて使用される。混合される親水性単量体としては、周知の親水性単量体であるアクリル酸、アクリルアミド、イタコン酸、ビニリピロリドン、マレイン酸等のビ

骨格を形成し、恒久的な形状保持性能を与えるものである。従って、本発明の湿式不織布中に、少なくとも50重量%以上存在することが必要で、50重量%未満の場合には、不織布としての実用強度のあるものが得られないか、あるいは、形状を保持できたとしても保液性や耐薬品性に劣るものしか得られないため不適当である。

次に、多官能単量体及び多官能単量体を少なくとも1種含む親水性処理剤について説明する。

多官能単量体としては、二重結合を少なくとも2以上有し、ラジカルあるいはイオン重合により3次元架橋を形成するジエン系単量体や、一定のセグメントの両端にビニル基等を有する単量体、あるいは縮合により3次元架橋を形成する3以上のカルボキシル基等を有する単量体が知られている。これらのものは、全て本発明の多官能単量体として利用することが可能であるが、親水性の得易さや反応の容易性、あるいは、耐久性等の点からポリアルキレンオキシドセグメントを含み、両端にアクリルあるいはメタクリル等のビニル基を

ニル基を有し末端にカルボキシル基やアミド基を有するものが好適であり、特にアクリル酸又は、メタクリル酸は親水性に優れ且つ耐酸性も優秀であるので、酸電池用保液性セパレーター等に本発明の不織布を適用する場合には有利である。

従って、これらの親水性単量体は、利用目的に応じて適宜選択することが可能であり、前記のセパレーターには、カルボキシル基を有する単量体を利用した場合、耐酸性以外にも、例えば、電極や電解液から発生するナトリウムイオンやアンチモン等の陽イオン性不純物に対する吸着する作用があるため更に有利である。

これらの多官能単量体を含む親水性処理剤は、合成バルブ表面で、重合付着せしめられて、3次元架橋構造体となり、合成バルブを親水性にする作用を示すとともに、その、親水性を恒久的なものとする。その理由は、前記したように、合成バルブの有するフィブリル構造とフィブリル構造に起因する複雑且つ非常に大きな表面積および表面状態により、例えば摩損等の機械的影響を受けて

も親水性処理剤が合成バルブから離脱することは全くなく、又、本質的に親水性処理剤は3次元架橋構造体であるため、薬品等の化学的影響に対しても極めて堅牢なためと考えられる。

親水性処理剤は、合成バルブを親水化するという作用以外に、もう1つの重要な作用を有する。それは、従来の合成バルブは抄紙後にヒートロール等により圧密化し、しかも、必要ならば部分的に加熱融着せしめることで、はじめて実用的な強度が得られるものであり、本発明のように、密度が 0.3g/cm^3 未満と言う低密度のものは、保形性が全くないか、あるいは、強度に乏しく、実用的価値のないものであったが、本発明の親水性処理剤で処理した合成バルブは、水中分散性、製品の均質性に優れることは勿論、圧密化を行わず抄紙後にドライヤー等の適当な乾燥手段で乾燥するのみで、単位目付(g/m^2)当たり、 0.5g/cm^2 巾以上、最適条件においては 1g/cm^2 巾以上の実用強度が得られるものであり、このことも、親水性処理剤の極めて重要な作用である。

は、親水性処理剤の付着率にほぼ比較して約30重量%まで増加し、それ以上の付着率においては、やや強度増加率が減少する。又、図示はしないが、親水性処理剤の付着率が30重量%以上となると、強度は増加するものの製品の剛性が高まり、屈曲により折れる等の欠点が生じる危険があるので好ましくない。

上記のことから、親水性処理剤の付着率は2乃至30重量%、最適には5乃至15重量%であることが必要で、親水性処理剤の付着率が2%未満の場合には、親水性及び機械特性の両者が不足して実用性がなく、又、30重量%を越える場合には、吸水速度が低下するとともに、保液性も低下し、又、得られた不織布は剛直で可撓性に乏しいために好ましくない。

次に、合成バルブに親水性処理剤を重合付着せしめる方法について簡単に述べると、合成バルブを処理剤に浸漬して、余剰分を除去した後、重合する方法、スプレー等で処理剤を合成バルブに散布した後、重合する方法等の種々の方法が考えら

この理由は明らかではないが、合成バルブの特徴である微細なフィブリルを、重合された親水性処理剤が補強作用を示し、その結果として、フィブリル間の絡合強度を高めるためか、あるいは、重合された親水性処理剤そのものに相互自着作用または接合作用があるためと考えられる。

上述の、親水化作用と強度補強作用を得るためには、前記親水性処理剤の合成バルブに対する付着率は極めて重要な因子である。

以下、図面を参照して更に説明すると、第1図はポリエチレングリコールジメタクリレート100%からなる親水性処理剤の付着率と吸水速度の関係の一例を示す図であり、合成バルブに対し、処理剤を4乃至10重量%付着せしめた時に、最良の吸水速度が得られることを示す説明図である。又、図示はしていないが、親水性処理剤の種類を変化せしめた場合、最良点は第1図と若干異なるが、一般的には5乃至15重量%の範囲に存在すると考えられる。第2図は、親水性処理剤の付着率と引張強度の関係の一例を示す図であるが、引張強度

れるが、何れの場合も、本発明においては親水性処理剤は少なくとも単量体の80%以上、ほぼ100%が重合して有効に利用されるため、所定必要量を付着せしめることが重要である。特に、処理剤が必要以上に付着している場合は、合成バルブの表面以外でも独立した重合物が生成し、目詰りや遊離不純物の原因となったり、乾燥時におけるドライヤーへの付着が生じたりして、製品の品位を低下するので好ましくない。

又、重合方法も、周知の蒸熱加圧下で重合せしめる方法、紫外線や電子線あるいは高周波等を利用して単量体を重合せしめる方法等、任意の方法で良く、又、パーサルフェート系や、パーオキサイド系、アゾビスイソブチルニトリル、あるいは、酸性亜硫酸ソーダ等の重合開始剤やセリウム塩等のレドックス系触媒を添加することも、生産条件に応じて適宜選択することができる。

これらの親水性処理剤中に無機充填剤を添加することも、電池セパレーターのような緻密性を必要とする用途には好適である。これらの無機充填

剤は不織布の緻密性を高め、保液力を確保し、且つ、耐電圧や耐熱、耐薬品性を高めることを可能とする。又、必要に応じて、親水処理された合成バルブに、微細なガラス繊維や、合成繊維を混合して抄紙することも可能であり、特に繊維径が $5\mu\text{m}$ 以下のガラス繊維を5乃至30重量%混合すると、保液性や吸水速度を更に向上せしめることができるので好適である。

次に、湿式不織布の製造方法を簡単に述べると、親水化された合成バルブを少なくとも50重量%以上と、必要に応じて混合されるガラス繊維や合成繊維等は、周知の傾斜短網式や丸網式等の1乃至多層の抄紙機により、水中に分散され、余剰の水が除去されて、スクリーン上に集積され、次いで加熱乾燥されて、本発明の湿式不織布となる。本発明に用いる親水化された合成バルブは水分散性、集積性、乾燥性等の湿式抄造に必要な特性を全て具備するために、既存の湿式抄造装置に全て適用することが可能であり、特殊な設備は全く必要としない。

尚、本発明の説明で使用する吸水速度、保液率および引張強度は以下の条件で測定した。

(吸水速度) 1.5cm巾の試験片を水中に試験片の端1cmを垂直に浸漬して、10分後に水が垂直上昇した長さをもって吸水速度とする。

(保液率) ステンレス板の2枚の間に挟み圧が $200\text{g}/\text{cm}^2$ で十分に水を含んだ試験片を挟み、該試験片の面方向に高速回転せしめて試験片の中心部に10Gの重力を加え、1分後の湿式不織布重量に対する水の重量を測定し、その割合を保液率とした。

(引張強度) 5cm巾の試験片を定速伸張試験機で $100\text{mm}/\text{min}$ の速度で引張り、その測定値を単位巾当たり、単位重量あたりに換算した。

本発明の湿式不織布の保液性及び吸水速度は、主として、そのマイクロフィブリルな構造に起因す

る。本発明の不織布は、目付が50乃至 $400\text{g}/\text{m}^2$ で、密度が 0.05 乃至 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ となる様に作成される。この理由は、親水、吸液性材料として実用価値のある目付の範囲が50乃至 $400\text{g}/\text{m}^2$ であり、目付が $50\text{g}/\text{m}^2$ 未満の場合は、保液性および強度等の機械的性質に劣り、 $400\text{g}/\text{m}^2$ を超える場合は、厚手の板状体となって可撓性に劣り、しかも、均一生産が困難となるため好ましくない。又、湿式不織布の見掛け密度が $0.05\text{g}/\text{cm}^3$ 未満の場合は、保液性はあるが機械的性質に劣り、反対に $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ を超えるような場合には、機械的性質には低れるが保液性に劣るので好ましくない。

これらの本発明による湿式不織布は、吸水速度が、 $10\text{cm}/10\text{min}$ 以上、保液率が200%以上で、機械的強度が $0.5\text{g}/\text{cm}$ 巾/(g/m^2)以上という優れた品質を示し、特に、不織布の目付が100乃至 $300\text{g}/\text{m}^2$ で、見掛け密度が 0.15 乃至 $0.25\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲のものに関しては、吸水速度が $15\text{cm}/10\text{min}$ 以上で、重力10G下の保液率が300重量%以上で、しかも強度が $1\text{g}/\text{cm}/(\text{g}/\text{cm}^2)$ という優れた値を有する。

このため、周知の高吸収性高分子を利用した保液材が、含水することにより膨潤したり、あるいは、ヌルヌルした感じを与えるといった現象は、本発明の湿式不織布には存在しない。

このことは、本発明の湿式不織布が、基材の膨潤等を回避すべき例えば電池セパレーター等に好適であることをより確実なものとする。マイクロフィブリルに起因した、毛細管現象、網目構造や、親水化処理剤による水に対する親和力により、基材としての不織布に何等の化学変化が生じないで十分な保液力が得られることは、反対に、このことから脱水の必要性が生じた場合の脱水の容易さをも得られるため、更に有利な側面を有する。

以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【実施例1】

合成バルブ100重量部に対し適量の過硫酸アンモン触媒を加えたエチレングリコールセグメント数15のポリエチレングリコールジアクリレート単

置体水溶液を2乃至30重量部付着せしめたのち、蒸着釜にて100℃、1時間の加熱重合を行って、第1表に示した付着率で重合体が付着した親水性の合成バルブを得た。

次いで、このものを、25cm角の試験用抄紙機にて、目付200g/m²、厚み1mmになるように抄紙して、本発明による湿式不織布を得た。

得られた不織布について、引張強度、吸水速度、保液性、耐久性等を測定し、その結果を第1表に示す。

これらの本発明による湿式不織布は、第1表に示す優れた性能を有し、親水、保液材として実用価値の非常に高いものであった。

又、これらとの比較のため、親水性処理剤のないもの、処理剤の量を本発明の範囲以外に更に変化させたもの、及び、ポリオレフィン系湿式用複合繊維に、実施例1と同量の親水性処理剤を付与したものについて実験を行い、その結果を第1表に示したが、これらのものは、強度が全くなかったり、あるいは、保液性や、耐久性に明らかに劣

るものであり、全く実用価値のないものであった。

尚、耐久性の測定は、耐水性は煮沸10時間後、耐酸性は80℃に加熱した40%硫酸中で1ヶ月放置した後、機械的耐性はICI型ビリングテスターで1時間後の各々の吸水速度を測定し、保持率75%以上を○、40%以上を△、40%未満を×として表示した。

〔以下余白〕

第1表

実験番号	不織布 基材	処理剤 付着率 (%)	吸水速度 (cm)	保液率 (%)	引張強度 (kg/cm ²)	耐 久 性			保 形 性	備 考
						耐水性	耐酸性	耐油性		
1	合成バルブ	3.4	15.4	276	0.48	○	○	△	△	可
2	合成バルブ	9.8	17.2	323	0.77	○	○	○	○	良
3	合成バルブ	14.2	18.3	307	1.06	○	○	○	○	良
4	合成バルブ	19.8	15.6	270	1.20	○	○	○	○	良
5	合成バルブ	28.4	14.9	249	1.31	○	○	○	○	良
6	合成バルブ	0	0.0	97	0.08	×	×	×	×	形状保持不能
7	合成バルブ	1.4	3.8	132	0.13	×	×	×	×	吸水によりやや変形
8	合成バルブ	35.3	10.8	195	1.28	○	○	○	○	保液性不良
9	複合繊維	15.1	0.3	62	2.22	△	△	×	○	耐水性及び耐油性不良

〔実施例2〕

実施例1の実験番号3に示すものと同一配合により、得られる不織布の見掛け密度のみを変化せしめて、本発明による例と比較のための例を作成し、実施例1と同一の試験を行い、その結果を第2表に示す。

本発明による見掛け密度が0.05乃至0.3g/cm²のものは、表示の通り良好な性能を示したが、比較例のものは、保形性や親水性等に劣り、実用的なものは得られなかった。

〔以下余白〕

表 2 実施例

実施例番号	不織布の種類	厚さ (mm)	密度 (g/m ²)	吸水率 (cm)	保液率 (%)	引張強度 (kg/cm ²)	耐久性			保水性	備考
							耐水性	耐油性	耐薬品性		
10	合成バルブ	0.06	22.3	331	0.47	0.47	○	○	△	△	可
11	合成バルブ	0.11	19.2	317	0.77	0.77	○	○	○	○	良
12	合成バルブ	0.19	16.1	304	1.14	1.14	○	○	○	○	良
13	合成バルブ	0.27	10.5	254	2.95	2.95	○	○	○	○	良
14	合成バルブ	0.03	24.2	333	0.08	0.08	×	×	×	×	形状保持性不良
15	合成バルブ	0.36	8.5	198	3.12	3.12	○	○	○	○	保水性不良
16	合成バルブ	0.56	5.3	102	4.03	4.03	○	○	○	○	保水性不良
17	混合繊維	0.20	8.5	149	3.39	3.39	△	△	△	△	親水性及び耐性不良

〔実施例3〕

エチレングリコールセグメント数の影響を調べるため、各種セグメント数のポリエチレングリコールジアクリレート単量体を、合成バルブに対し、10重量部付着するようにして実施例1と同じ条件で重合を行い、目付150g/m²、厚み0.8mmの不織布を作成した。

その結果を第3表に示すが、セグメント数が1未満のものは、重合時における水希釈性が悪いため作業性に劣り、このため均一に合成バルブに付着せず、塊状物が生じて不適当であり、又、セグメント数が30以上のものは、表に示すように親水性、保水性に乏しく、又、耐久性に劣るものであった。

本発明によるものは実施例1乃至2に示したものと同じく、耐久性保液材料として最適のものであった。

〔以下余白〕

表 3 実施例

実施例番号	平均セグメント数	単量体の水溶性	吸水率 (cm)	保液率 (%)	引張強度 (kg/cm ²)	耐久性			保水性	備考
						耐水性	耐油性	耐薬品性		
18	3	可	20.5	319	0.78	○	○	○	○	良
19	8	良	16.6	292	1.06	○	○	○	○	良
20	15	良	15.9	286	1.05	○	○	○	○	良
21	25	良	15.0	285	0.98	○	○	○	○	良
22	1	不溶	0.5	120	0.15	×	×	×	×	重合化困難
23	30	良	10.2	255	0.68	△	△	△	△	耐性不良

〔実施例4〕

親水性処理剤として、多官能単量体以外の単量体の影響を調べるために、合成バルブに実施例1と同一条件で第4表に示す配合の親水性処理剤を合成バルブに対し約10重量%付着重合せしめて、実施例1と、同一目付、同一厚みの湿式不織布を作成し、得られた不織布について評価を行った。その結果を第4表に示すが、カルボキシル基を有する単量体を全単量体中10乃至50重量%含む親水性処理剤が、親水性、保水性に優れ、しかも、強度向上作用にも優れることが判明した。

〔以下余白〕

表 4

試験番号	親水性処理剤の配合	吸水速度 (cm)	吸水量 (%)	引張強度 (kg/cm)	耐久性		成形性	品 質
					耐酸性	耐水性		
24	耐酸性ガラス繊維 90% アクリル酸 10%	16.8	309	0.89	○	○	○	良
25	耐酸性ガラス繊維 70% アクリル酸 30%	16.5	315	1.29	○	○	○	良
26	耐酸性ガラス繊維 50% アクリル酸 50%	15.4	289	1.03	○	○	○	良
27	耐酸性ガラス繊維 80% メタクリル酸 20%	15.6	308	0.90	○	○	○	良
28	耐酸性ガラス繊維 60% メタクリル酸 40%	14.9	290	0.79	○	○	○	良
29	耐酸性ガラス繊維 80% イタコン酸 20%	14.0	288	0.72	○	○	○	良
30	耐酸性ガラス繊維 60% イタコン酸 40%	13.0	270	0.55	○	○	○	良
31	耐酸性ガラス繊維 80% ビニルピロリドン 20%	17.0	292	0.51	△	△	△	良
32	耐酸性ガラス繊維 60% ビニルピロリドン 40%	17.4	310	0.48	△	△	△	良
33	耐酸性ガラス繊維 80% アクリルアミド 20%	14.5	272	0.34	△	△	△	良
34	耐酸性ガラス繊維 60% アクリルアミド 40%	14.1	258	0.69	△	△	△	良
35	ポリエチレングリコール ジメタクリレート 100%	16.5	309	0.78	△	△	△	良
36	アクリル酸 100%	1.9	155	0.22	×	×	×	不可
37	アクリルアミド 100%	0.8	169	0.20	×	×	×	不可

ル繊維を混合したものについて同一の試験を行い、その結果も第5表に示した。

これらの結果、本発明による湿式不織布を利用した基材は、従来のものよりも保液性に優れ、且つ、長寿命で、自己放電が少ないという長所を有し、しかも、従来のものよりも格段に安価に作成できるという経済的メリットをも有するものであった。

【以下余白】

【実施例5】

本発明による不織布の電池用セパレーターとしての適性を判断するため、セグメント数12のポリエチレングリコールセグメントをもったジメタクリレート単量体80重量%、アクリル酸20重量%を混合した親水性処理剤を、実施例1と同一条件で合成バルブに対し約12重量部配合付着せしめた親水性合成バルブを作成し、該親水性合成バルブ80部と平均繊維径1.2 μ mのガラス繊維20部を混合抄紙して、目付230g/m²、厚み1.2mmの本発明の湿式不織布を利用した電池用セパレーター基材を得た。

このセパレーター基材を、電圧4V、容量3.8Ahの密閉型電池に利用して、充放電テストを繰り返す試験を行い、電気的性能を調べた結果を第5表に示す。

尚、放電試験は、放電電流平均13Aで、終止電圧が2.8Vになるまでの時間を測定した。

又、これとの比較のため、従来より電池用セパレーター基材として利用されている、ガラス繊維100%からなるもの、及び、ガラス繊維とアクリ

表 5

試験番号	実 施 例		比 較 例	
	38	39	40	
繊維配合	耐酸性ガラス繊維 20% 親水性処理剤 80%	耐酸性ガラス繊維 100%	耐酸性ガラス繊維 87% アクリル繊維 13%	
親水性処理剤	ポリエチレングリコールジメタクリレート 80% アクリル酸 20%	—	—	
放電時間	充放電 30回 後	700秒	705秒	690秒
	充放電 60回 後	610秒	600秒	595秒
	充放電 100回 後	590秒	555秒	555秒
自己放電試験 (室温6ヵ月 放置後の電圧)	4.05V	3.75V	3.80V	
初期吸水速度	19.5cm	11.2cm	11.8cm	
初期保液性	331%	358%	302%	

【以下余白】

〔効果〕

本発明のポリオレフィン系湿式不織布は、従来になく低密度の製品を、湿式抄造法という高速生産化に適した製造方法により得られるものであり、極めて高い経済性を有し、しかも、生産性および品質の均一性にも優れる。そして、ポリオレフィン系合成バルブという品質の安定した安価な原料を、主たる構成とするために、従来よりも格段に高品質で、しかも安価な製品を提供することを可能とする。

又、本発明のポリオレフィン系湿式不織布は、合成バルブと、親水性重合体とで、構成されるため、不純物質の存在が皆無であり、極めて安全性が高く、親水性や、保液性を必要とする衛生材料等に適用することが可能であり、又、合成バルブと架橋重合体は共に非常に優れた耐久性を備えるので、耐酸性や、耐薬品性の必要な例えば、電池用セパレーター等に最適なものと言うことができる。このように、本発明のポリオレフィン系湿式不織布は、極めて広範な用途に適用できると言う

優れた汎用性も有する。

そして、本発明のポリオレフィン系湿式不織布を構成する合成バルブは、本質的に熱可塑性であるため、熱シール性や、熱融着性を有し、この結果、例えば電池電極を挟んで熱シールを行ったり、他の素材と積層して熱融着したりすることができ、これらの加工性にも多くの長所を有する。

従って、本発明のポリオレフィン系湿式不織布は、親水性、保液性、基材強度の向上等の本質的な目的を全て満足し、且つ、耐薬品性等の諸耐性にも優れ、しかも、生産性、安全性、経済性及び汎用性を具備した従来には無い新規なものである。

特許出願人 日本バイリーン株式会社

手続補正書 (方式)

昭和61年 8月 4日

特許庁長官 黒田 明雄 殿

1. 事件の表示

昭和61年特許願第115488号

2. 発明の名称

ポリオレフィン系湿式不織布

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区外神田 2丁目16番 2号
(千101)

名称 日本バイリーン株式会社

代表者 人 江 英 俊

4. 補正命令の日付

昭和61年 7月 2日

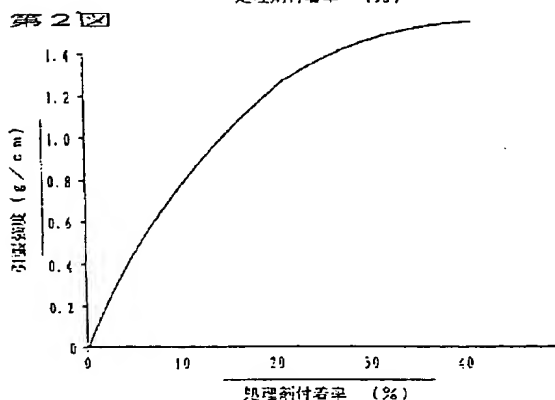
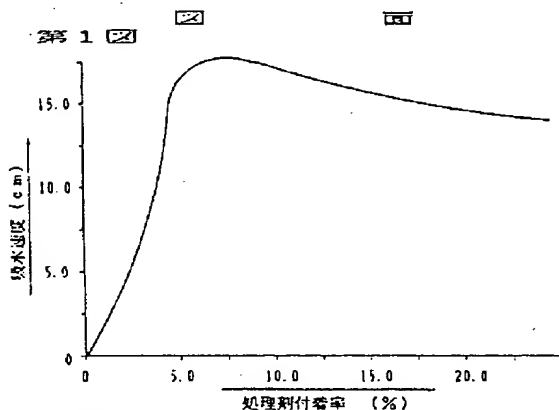
(発送日 昭和61年 7月29日)

5. 補正の対象

明細書の図面の簡単な説明の欄

6. 補正の内容

別紙のとおり



、 別紙

4. 図面の簡単な説明

「 第1図は親水性処理剤の付着率と、吸水速度の関係の一例を示す図であり、第2図は親水性処理剤の付着率と、引張強度の関係の一例を示す図である。」